Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian),
Vol. 31, No. 5, 475-492
December 2018-January 2019
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2019.1615

Modification of Structural Properties of Nanocomposite Membranes for Improving Dye Separation from Textile Effluents

Kamalodin Monsef[1], Maryam Homayoonfal[1*], and Fatemeh Davar[2]

1. Department of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Isfahan, Postal Code: 8174673441, Isfahan, Iran
2. Department of Chemistry, Isfahan University of Technology, Postal Code: 8415683111, Isfahan, Iran

Received: 3 July 2018, accepted: 25 November 2018

ABSTRACT

Hypothesis: Surface and structural modification of membranes in order to improve their filtration properties have been one of the vast research areas in the field of membranes in recent years. Nanomaterials are most widely used for modifying the surface and structure of the membranes. In this study, carboxylic acid and sulfate functional groups were deposited on the surface of zirconia nanoparticles in order to improve their arrangement within the membrane matrix. Then, the structure and behavior of the nanocomposite membrane was compared with those of raw membrane.

Methods: ZrO_2, Zr-COOH and Zr-SO_4 nanoparticles were added to the polysulfone (PSf) membrane substrate, and the effect of the surface, structural and filtration properties of raw and nanocomposite membranes were compared in relation to their textile wastewater treatment performance. For this purpose, PZC, EDX, SEM, AFM, contact angle and porosity analysis as well as viscosity, flux recovery and dye rejection measurement were performed.

Findings: The results of analyses showed that the presence of Zr-COOH nanoparticles led to greater finger pores, smaller size of the nanoparticles, and the presence of Zr-SO_4 nanoparticles led to fewer finger pores, less porosity and larger nanoparticle size. The presence of the functional groups increased the number of nanoparticles in the skin layer of the membrane and improved the membrane surface properties. Analysis of variance obtained using RSM method for porosity and contact angle data showed that the most effective factor on porosity and contact angle is nanoparticles concentration. By increasing the concentration of ZrO_2, Zr-COOH and Zr-SO_4 nanoparticles from 0 to 2 wt%, the flux recovery was increased by 15, 25 and 45%.

Keywords:
carboxylic acid functional group,
sulfate functional group,
ZrO_2 nanoparticles,
nanocomposite membrane,
responce surface method (RSM)

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: m.homayoonfal@eng.ui.ac.ir

Please cite this article using:
Monsef K., Homayoonfal M., and Davar F., Modification of Structural Properties of Nanocomposite Membranes for Improving Dye Separation from Textile Effluents., *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 475-492, 2019.

قابل دسترس در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

اصلاح خواص ساختاری غشاهای نانوکامپوزیتی برای بهبود جداسازی رنگینه از پساب‌های نسباجی

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال سی‌ویکم، شماره ۵،
صفحه ۴۹۲-۴۷۵، ۱۳۹۷
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2019.1615

کمال‌الدین منصف[۱]، مریم همایونفال*[۱]، فاطمه داور[۲]

۱- اصفهان، دانشگاه اصفهان، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، کد پستی ۸۱۷۴۶۷۳۴۴۱
۲- اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده شیمی، کد پستی ۸۴۱۵۶۸۳۱۱۱

دریافت: ۱۳۹۷/۴/۱۲، پذیرش: ۱۳۹۷/۹/۴

چکیده

فرضیه: خواص سطحی و ساختاری غشا از مؤثرترین عوامل بر عملکرد فیلترکردن آن است. نانوساختارها به‌عنوان مهم‌ترین اصلاح‌کننده‌های غشاهای پلیمری در سال‌های اخیر مطرح بوده‌اند. در این پژوهش، به منظور بهبود چیدمان نانوذرات زیرکونیا در بستر غشاهای فرافیلترکردن پلی‌سولفون، گروه عاملی سولفات و کربوکسیلیک اسید بر سطح این نانوذرات پوشش داده شدند. سپس ساختار و رفتار غشاهای نانوکامپوزیتی با غشای خام مقایسه شد.

روش‌ها: نانوذرات ZrO_2، Zr-COOH و $Zr\text{-}SO_4$ به بستر غشای پلی‌سولفون (PSf) افزوده شده و عملکرد فیلترکردن غشاهای نانوکامپوزیتی در تصفیه پساب نساجی بررسی شد. بدین منظور آزمون‌های PZC، EDX، SEM، AFM، زاویه تماس، تخلخل‌سنجی و اندازه‌گیری گرانروی‌سنجی، بازیابی شار و جداسازی رنگینه انجام شد.

یافته‌ها: نتایج آزمون pH نقطه بار صفر (PZC) نشان داد، بار سطحی غشا با وجود نانوذرات ZrO_2 و Zr-COOH، مثبت و با وجود نانوذرات $Zr\text{-}SO_4$، خنثی است. تصاویر SEM نشان داد، وجود نانوذرات Zr-COOH به تخلخل بیشتر و اندازه کوچک‌تر نانوذرات و نانوذرات $Zr\text{-}SO_4$ به تخلخل کمتر و اندازه بزرگ‌تر نانوذرات منجر می‌شود. نتایج آزمون‌های AFM و EDX نشان داد، وجود گروه عاملی موجب چیدمان نانوذرات در لایه سطحی غشا می‌شود و اثربخشی آن‌ها را در بهبود خواص سطحی غشا تقویت می‌کند. طراحی آزمون‌ها در این پژوهش به روش سطح پاسخ (RSM) انجام شد و تحلیل واریانس برای آزمون تخلخل و زاویه تماس نشان داد، مهم‌ترین عامل مؤثر در تخلخل و زاویه تماس مقدار غلظت نانوذره است، به‌طوری که در غلظت ٪۱۳ پلیمر با افزایش از ٪۰ تا ٪۲ نانوذرات ZrO_2، Zr-COOH و $Zr\text{-}SO_4$ به ترتیب مقدار تخلخل ۵، ۱۲/۱۹ و ٪۲۴ و مقدار زاویه تماس ۱۸، ۲۲ و ٪۱۹، کاهش می‌یابد. نتایج تحلیل واریانس جداسازی رنگینه نشان داد، عامل غلظت پلیمر مؤثرتر از عامل غلظت نانوذرات در جداسازی رنگینه است. همچنین، افزایش بازیابی شار از ۰ تا ٪۲ نانوذرات در غلظت ٪۱۳ پلیمر برای نانوذرات ZrO_2، Zr-COOH و $Zr\text{-}SO_4$ به ترتیب ۱۵، ۲۵ و ٪۴۵ بود.

واژه‌های کلیدی

گروه عاملی کربوکسیلیک اسید،
گروه عاملی سولفات،
نانوذرات ZrO_2،
غشای نانوکامپوزیتی،
روش سطح پاسخ (RSM)

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
m.homayoonfal@eng.ui.ac.ir

مقدمه

پساب‌های نساجی به دلیل حجم زیاد تولید سالانه، از نگران‌کننده‌ترین آلاینده‌های صنعتی برای محیط زیست ایران است [۱]. از میان روش‌های تصفیه پساب نساجی همچون فرایندهای جذب [۴-۲]، اکسایش [۵]، تصفیه زیستی [۶]، انعقاد و لخته‌سازی [۷،۸]، روش فیلترکردن غشایی به دلیل مزایایی چون عدم تولید محصول جانبی، بی‌نیازی به مواد افزودنی و انجام فرایندهای تکمیلی، در سال‌های اخیر مورد توجه و استفاده بیشتری قرار گرفته است [۹]. تقویت شار عبوری همراه با افزایش بازده جداسازی، هدف بسیاری از مطالعات حوزه فرایندهای غشایی در سال‌های اخیر بوده است [۱۰]. از آنجا که رفتار فیلترکردن غشا تابع ویژگی‌های سطحی و ساختاری آن است، بنابراین تمرکز بسیاری از مطالعات مزبور بر اصلاح سطحی [۱۱] یا بهبود خواص ساختاری [۱۲] غشاست. از میان روش‌های اصلاح عملکرد غشا، اصلاح به‌کمک نانوذرات، از مؤثرترین روش‌ها برای بهبود عملکرد جداسازی غشاست [۱۶-۱۳]. به‌ویژه در حوزه جداسازی رنگینه‌های پساب نساجی، استفاده از نانوذرات اکسید فلزی در ماتریس غشاهای پلیمری برای افزایش تراوایی غشا و افزایش مقدار جداسازی، زمینه مطالعه پژوهش‌های بسیاری در سال‌های اخیر بوده است. در این پژوهش‌ها، نانوذرات اکسید فلزی TiO_2 [۱۷]، ZnO [۱۸]، Fe_2O_3/ZrO_2 [۱۹] و Al_2O_3 [۲۰] به ترتیب به ماتریس غشاهای پلیمری PSf، پلی‌اتر سولفون (PES)، PAN و PSf برای جداسازی رنگینه‌های مستقیم زرد ۱۲ (direct yellow 12)، مستقیم قرمز ۱۶ (direct red 16)، پراکنده زرد ۱۲ (disperse yellow 12) و پراکنده قرمز BRLS (disperse red BRLS) اضافه شدند. نتایج این پژوهش‌ها به ترتیب حاکی از ۹۷، ۹۴، ۹۰ و ٪۹۶ جداسازی رنگینه و ۸/۵، ۴/۲، ۱۵۰ و $L/m^2.h.bar$ ۳۸ تراوایی آب خالص عبوری از غشا بود. همچنین در پژوهش‌های مشابهی، از وجود نانوساختارهای گرافن اکسید (GO) در ماتریس پلیمر PES [۲۱] و پلی(M-فنیلن ایزوفتالامید)، PMIA، [۲۲] به منظور جداسازی رنگینه‌های پراکنده قرمز ۱۶ و قرمز اسیدی (acid red) استفاده شد که مقدار ۹۶ و ٪۹۵ جداسازی رنگینه و مقدار ۵/۱ و $L/m^2.h.bar$ ۱۵/۶ تراوایی آب خالص حاصل شد.

مقدار اثر وجود نانوذرات بر ساختار غشا، بیش از آنکه به خواص ذاتی این ذرات مرتبط باشد، تابع محل قرارگیری آن‌ها در ساختار غشاست [۲۳]. نانوذرات می‌توانند به صورت پوششی بر سطح غشا یا آمیختن با ماتریس پلیمری، در ساختار آن جا داده شوند [۲۴]. وجود نانوذرات در سطح غشا از یک سو اثر بیشتری بر خواص فیلترکردن غشا داشته و از سوی دیگر امکان حذف نانوذرات جا داده‌شده حین فیلترکردن وجود دارد [۱۱]. در حالی که ترکیب نانوذرات با ماتریس غشایی اگر چه بازده اثربخشی کمتری بر رفتار فیلترکردن غشا دارد، اما نانوذرات دوام بیشتری در ساختار آن دارند [۲۵]. همایونفال و همکاران [۱۱] نانوذرات Fe_3O_4 را بر سطح و داخل ماتریس غشا اضافه کرده و رفتار ضدگرفتگی غشاهای حاصل را با هم مقایسه کردند. نتایج نشان داد، نانوذرات پوشش‌یافته بر سطح غشا نقش مؤثرتری در کاهش گرفتگی غشا نشان دادند. رحیم پور و همکاران [۲۵] نانوذرات TiO_2 را به دو روش لایه‌نشانی سطحی (surface deposition) و نیز آمیخته‌سازی با ماتریس پلیمری، در ساختار غشای پلی‌سولفون وارد کردند. نتایج این پژوهش حاکی از مؤثرتربودن نانوذرات پوشش‌یافته روی سطح، در تقویت خاصیت ضدگرفتگی غشا بود. مطالعه Bae و Tak [۲۶] نشان داد، به‌طور کلی مشکل روش‌های لایه‌نشانی نانوذرات بر سطح، نبود دوام و ماندگاری نانوذرات لایه‌نشانی‌شده، طی عملیات فیلترکردن است. از آنجا که فرایندهای فیلترکردن معمولاً فرایندهای بلندمدت هستند که غشا طی فرایند در معرض فشار زیاد و سرعت جریان عرضی (cross flow velocity) زیاد قرار می‌گیرد، بنابراین حفظ ماندگاری ذرات پوشش‌یافته بر سطح غشا، اهمیت زیادی دارد. این مسئله سبب شد، در سال‌های اخیر شمار مطالعاتی بیشتر باشد که نانوذرات را با روش آمیخته‌سازی به ماتریس پلیمری اضافه می‌کنند [۲۷]. اما، همچنان اثربخشی کم این نانوذرات در بهبود خواص سطحی، ساختاری و فیلترکردن غشا، از معایب بزرگ این روش ترکیب نانوذرات با ماتریس پلیمری به‌شمار می‌آید [۲۸]. برای حل مشکل مزبور، اگر تدبیری اندیشیده شود که نانوذرات دارای چیدمان بهتری در دهانه و دیواره حفره‌های غشا باشند، می‌توان انتظار داشت، نقش مؤثرتری در بهبود خواص سطحی غشا و رفتار ضدگرفتگی آن داشته باشند. در این راستا، اگر نانوذرات به روش ترکیب با ماتریس پلیمری به ساختار غشا اضافه شده و در عین حال امکان وجود آن‌ها در سطح غشا فراهم شود، می‌توان با اطمینان از حفظ وجود نانوذرات در ماتریس پلیمر، نقش پررنگ‌تری از آن‌ها در خواص سطحی غشا و در پی آن خواص فیلترکردن غشا، انتظار داشت.

از آنجا که بر اساس مطالعات انجام‌شده، تاکنون عامل‌دارکردن نانوذرات اکسید فلزی، با هدف چیدمان بهتر آن‌ها در دیواره و دهانه حفره‌های غشا را سایر پژوهشگران بررسی نکرده‌اند، بنابراین در پژوهش حاضر، نانوذرات زیرکونیم اکسید به منظور بهبود خواص ساختاری به ماتریس غشای پلی‌سولفون اضافه شدند. سپس با هدف اطمینان از وجود آن‌ها در لایه‌های سطحی غشا، سطح نانوذرات با هدف افزایش آب‌دوستی، اصلاح‌شده و نانوذرات عامل‌دارشده به

ماتریس غشای پلی‌سولفون اضافه شدند. خواص سطحی و ساختاری غشاهای پلی‌سولفون اصلاح‌نشده و غشای نانوکامپوزیتی دارای نانوذرات زیرکونیم اکسید اصلاح‌نشده با غشاهای نانوکامپوزیتی دارای نانوذرات زیرکونیم اکسید اصلاح‌شده با گروه‌های عاملی کربوکسیلیک اسید و سولفات، مقایسه شد. سپس، رفتار فیلترکردن غشاهای خام و سه نوع غشای نانوکامپوزیتی دارای نانوذرات ZrO_2، Zr-COOH و $Zr\text{-}SO_4$ در تصفیه پساب نساجی، مقایسه و ارزیابی شد.

تجربی

مواد

غشای پلی‌سولفون، PSf، (۲۱۰۰ g/mol) از شرکت Cisko Plastics چین و دی‌متیل فرمامید، DMF، [۱۸] (۷۳/۰۹ g/mol) از شرکت Merck آلمان تهیه شد. نانوذرات ZrO_2 خام و نانوذرات ZrO_2 عامل‌دار شده با کربوکسیلیک اسید (Zr-COOH) و با سولفات ($Zr\text{-}SO_4$) به روش داوری و همکاران [۳۱-۲۹] تهیه شدند. NaCl، KCl و HCl نیز برای بررسی‌های غشا از شرکت Merck آلمان تهیه شدند. از آب یون‌زدوده تولیدشده در دانشگاه اصفهان نیز برای سنتز غشا استفاده شد.

دستگاه‌ها

میکروسکوپ الکترونی پویشی (FE-SEM) ZEISS مدل SIGMA VP-500 ساخت آلمان، پراش‌سنج پرتو X با انرژی پراکنشی (energy dispersive X-Ray, EDX)، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) DME مدل DualScop C-26 ساخت آلمان و طیف‌نورسنج JASCO مدل V570 به‌کار گرفته شد.

روش‌ها

سنتز غشاهای نانوکامپوزیتی

برای ساخت غشاهای نانوکامپوزیتی، ابتدا نانوذرات با امواج صوتی در دمای ۷۰°C به‌مدت ۶۰ min درون حمام فراصوت در حلال پراکنده شدند (تهیه ارگانوسل). سپس گرانول‌های پلیمری آرام و در همان دمای ۷۰°C به ارگانوسل اضافه شدند. محلول پلیمری حاصل به‌وسیله همزن مغناطیسی با سرعت ثابت همزده شد. سپس، برای به‌دست آمدن مخلوطی همگن، محلول ریخته‌گری (casting solution) دارای نانوذرات به‌مدت ۲۰ min درون حمام فراصوت قرار گرفت. برای تهیه غشای پلیمری تخت، محلول ریخته‌گری با تیغه ریخته‌گری (casting knife) با ضخامت ۵۰۰ µm روی شیشه صاف و تمیز کشیده شد و به‌سرعت درون حمام آب در دمای محیط قرار داده شد. در نهایت، با تبادل حلال و ضدحلال در حمام انعقاد، غشا تشکیل شد. غشای تشکیل شده به‌مدت ۲۴ h داخل حمام ضدحلال باقی ماند تا فرایند جدایی فاز تکمیل شود. در این پژوهش، از غشای پلی‌سولفون (PSf) به‌عنوان ماتریس پلیمری و از دی‌متیل فرمامید (DMF) به‌عنوان حلال استفاده شد. از سه مدل نانوذرات زیرکونیم اکسید (ZrO_2)، زیرکونیم اکسید عامل‌دارشده با گروه کربوکسیلیک اسید (Zr-COOH) و زیرکونیم اکسید عامل‌دارشده با گروه سولفات ($Zr\text{-}SO_4$) برای سنتز غشای نانوکامپوزیتی استفاده شد. نانوذرات زیرکونیم اکسید به روش سل-ژل سنتز شدند [۲۹] و با روش‌های اصلاح سل-ژل به‌کمک سیتریک اسید [۳۱] و ساکاروز [۳۰] به ترتیب برای نشاندن گروه عاملی کربوکسیلیک اسید و سولفات اصلاح شدند.

بررسی غشاهای نانوکامپوزیتی

برای بررسی اثر وجود نانوذرات بر بار سطحی غشا، pH نقطه بار صفر (pH of point of zero charge, PZC) غشا به روش رانشی (drift method) اندازه‌گیری شد [۳۲]. برای اطمینان از نتایج، آزمون برای هر نمونه غشا دو مرتبه تکرار شد. از میکروسکوپ الکترونی پویشی (FE-SEM) برای بررسی شکل‌شناسی ساختار عرضی غشا و از پراش‌سنج پرتو X با انرژی پراکنشی (EDX) برای بررسی نحوه توزیع نانوذرات در ماتریس غشا استفاده شد. برای انجام آزمون SEM، نمونه‌ها داخل نیتروژن مایع شکسته شدند و پس از خشک‌شدن در دمای محیط، برای رساناکردن، با لایه نازکی از طلا پوشش یافتند. میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) برای شناسایی توپولوژی سطح غشا در قالب نشان‌دادن دانه‌بندی (grains) سطح غشا و بررسی اثر وجود نانوذرات بر شکل‌شناسی غشا در قالب تعیین توزیع زبری سطح به‌کار گرفته شد. برای تعیین آب‌دوستی غشا، زاویه تماس بین قطره آب و سطح غشا با استفاده از دوربین ثبت و سپس با نرم‌افزارهای مربوط اندازه‌گیری شد. تصاویر با دوربین Nikon D 7000 ثبت شدند و مطابق با استاندارد، زاویه تماس برای ۶ قطره مختلف تعیین و متوسط‌گیری شد [۳۳]. مقدار تخلخل غشا با اندازه‌گیری وزن خشک و تر نمونه غشایی [۳۴] از معادله (۱) محاسبه شد:

$$e = \frac{W_w - W_d}{\rho_w \times V} \qquad (1)$$

در این معادله، W_w و W_d به ترتیب وزن نمونه تر و خشک (g)، V حجم نمونه (cm^3) و ρ_w چگالی آب (g/cm^3) است. برای اطمینان از مقادیر محاسبه‌شده برای تخلخل غشا، نتایج برای هر غشا دو بار تکرار، متوسط‌گیری و سپس گزارش شد. آزمون‌های فیلترکردن شامل مقدار

جداسازی رنگینه و مقدار بازیابی شار در سامانه فیلترکردن غشایی انتهابسته با سطح مفید $0/00188\ m^2$ انجام شد. فیلترکردن در فشار عملیاتی 3 bar و دمای $25\pm5\ ^\circ C$ انجام شد. محلول ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ ppm از رنگینه پراکنده زرد 4GNL با وزن مولکولی 361/47 g/mol، طول موج بیشینه جذب 490 nm، pH_{PZC} برابر با 5/4 و pH برابر با ۵، تهیه و به‌عنوان خوراک وارد مدول فیلترکردن غشایی شد. شار عبوری از غشا و بازده حذف رنگینه (rejection) به ترتیب از معادله‌های (۲) و (۳) محاسبه شد:

$$J = V/(A.t) \quad (۲)$$

$$R = (C_f - C_p)C_f \quad (۳)$$

در این معادله‌ها، V حجم آب عبوری از غشا (L)، A سطح غشا (m_2)، t زمان فیلترکردن (h)، C_p و C_f به ترتیب غلظت رنگینه در پشت غشا و در خوراک ورودی است. همچنین، برای توصیف عملکرد ضدگرفتگی غشاهای نانوکامپوزیتی از پارامتر نسبت بازیابی شار (flux recovery ratio, FRR) استفاده شد که با معادله (۴) تعریف می‌شود:

$$FRR\% = (Jw_2/Jw_1).100 \quad (۴)$$

در این معادله، J_{w1} و J_{w2} به ترتیب شار اولیه و شار ثانویه آب مقطر پس از فیلترکردن محلول رنگینه پراکنده است.

مقدار جذب رنگینه زرد 4GNL، در جریان پساب سنتزی با طیف‌نورسنج اندازه‌گیری و به‌کمک نمودار کالیبره‌کردن به غلظت تبدیل شد. برای اطمینان از نتایج بازده جداسازی رنگینه به‌کمک غشا، هر یک از آزمون‌های فیلترکردن دو مرتبه تکرار شد، جذب نمونه‌ها سه مرتبه اندازه‌گیری شده و نتایج متوسط‌گیری و گزارش شد. همچنین گرانروی دینامیکی محلول‌های ریخته‌گری با گرانروی‌سنج Uشکل Canon-Fenske با ثابت $0/00936\ mm^2/s^2$ اندازه‌گیری شد. بدین منظور از حمام آب با دمای 25°C برای ثابت نگه‌داشتن دما استفاده شد. گرانروی محلول پلیمری با ثبت زمان عبور محلول از بین دو خط نشانه گرانروی‌سنج از معادله (۵) محاسبه شد:

$$\mu = K \times \rho \times t \quad (۵)$$

در این معادله، μ گرانروی (mPa.s)، K ثابت گرانروی‌سنج، ρ چگالی محلول پلیمری (mg/mm^3) و t زمان گذشتن محلول پلیمری از بین دو خط نشانه گرانروی‌سنج (s) است.

در این پژوهش، طراحی آزمون‌ها به روش سطح پاسخ (RSM) انجام شد. انتخاب عوامل مؤثر و تعیین سطوح مناسب برای این عوامل اولین و مهم‌ترین گام برای استفاده از طراحی آزمون‌هاست. در این مطالعه، نوع نانوذرات (ZrO_2، Zr-COOH و $Zr\text{-}SO_4$)، غلظت رنگینه در محلول خوراک ورودی در سه سطح ۰، ۵۰ و ۱۰۰ ppm، درصد وزنی پلیمر در سه سطح ۱۱، ۱۳ و ۱۵٪ و درصد وزنی نانوذرات نسبت به پلیمر در سه سطح ۰، ۱ و ۲٪ به‌عنوان عوامل مؤثر درنظر گرفته شدند. سایر عوامل عملیاتی به دلیل محدودیت‌های آزمایشگاهی ثابت درنظر گرفته شدند.

عوامل مؤثر و سطوح آن‌ها با توجه به نتایج موجود از پژوهش‌های پیشین، آزمون‌های غربالگری و امکانات و تجهیزات آزمایشگاهی در دسترس انتخاب شدند. با توجه به اینکه پراکنش نانوذرات در غلظت‌های بیش از مقدار ۲/۶۸ درصد وزنی امکان‌پذیر نیست، به‌عنوان عامل محدودکننده در تعیین سطوح مدنظر قرار گرفته است. همچنین، چهار عامل مقدار تخلخل، مقدار زاویه تماس، بازیابی شار و درصد جداسازی رنگینه به‌عنوان پاسخ‌های جدول طراحی آزمون درنظرگرفته شدند. در ادامه، با استفاده از روش سطح پاسخ و به‌کمک نرم‌افزار Design-Expert version ۶۰ آزمایش در محدوده مدنظر پیشنهاد شد. داده‌های طراحی آزمون ارائه‌شده با نرم‌افزار در جدول ۱ آمده است.

نتایج و بحث

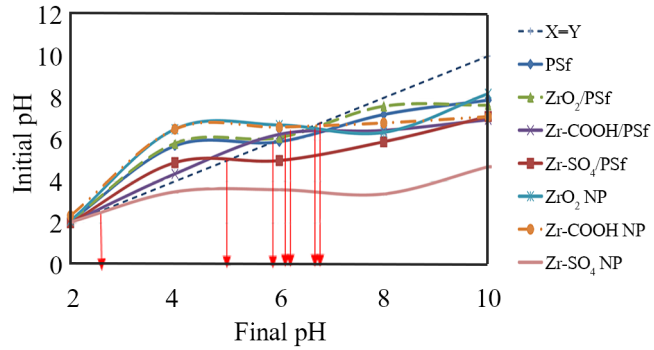
اثر وجود و غلظت نانوذرات بر مشخصات سطحی و شیمیایی غشاهای نانوکامپوزیتی

برای تعیین بار سطحی غشاهای نانوکامپوزیتی سنتزشده و تعیین نقطه صفر الکتریکی، آزمون PZC روی غشا انجام و نتایج در شکل ۱ نشان داده شده است. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده از نقطه صفر الکتریکی غشاهای خام PSf و غشاهای نانوکامپوزیتی PSf/ZrO_2 و PSf/Zr-COOH، از آنجا که pH محلول رنگینه عبوری از غشا کمتر از ۵/۶ است، بنابراین بار الکتریکی سطح غشاها در شرایط فیلترکردن مثبت است. در واقع، وجود نانوذرات ZrO_2 و Zr-COOH در ساختار غشا، pH_{PZC} غشاهای نانوکامپوزیتی را نسبت به غشای خام PSf افزایش می‌دهد. از آنجا که مقدار pH_{PCZ} این نانوذرات بیشتر از غشای خام است، افزایش در PZC اتفاق می‌افتد. همچنین، با توجه به برابربودن نقطه pH_{PZC} غشای نانوکامپوزیتی $PSf/Zr\text{-}SO_4$ با pH محلول رنگینه زرد 4GNL، بنابراین بار سطحی این غشا در شرایط فیلترکردن خنثی است.

جدول ۱- آزمون‌های طراحی‌شده، شرایط انجام آن‌ها و مشخصات غشاهای خام و نانوکامپوزیتی سنتزشده در این پژوهش.

Table 1. Designed experiments, performance conditions and characteristics of raw and nanocomposite membranes synthesized in this research.

Test number	Nanoparticle type	Nanoparticle to polymer concentration (wt%)	Polymer concentration (wt%)	Concentration of feed dye (ppm)
1	$Zr\text{-}SO_4$	0.00	15.00	100.00
2	Zr-COOH	1.00	16.36	50.00
3	ZrO_2	1.00	13.00	50.00
4	ZrO_2	2.00	15.00	100.00
5	$Zr\text{-}SO_4$	1.00	13.00	50.00
6	Zr-COOH	2.00	11.00	0.00
7	$Zr\text{-}SO_4$	1.00	13.00	50.00
8	$Zr\text{-}SO_4$	1.00	13.00	50.00
9	$Zr\text{-}SO_4$	0.00	13.00	50.00
10	ZrO_2	2.00	11.00	100.00
11	$Zr\text{-}SO_4$	0.00	11.00	0.00
12	$Zr\text{-}SO_4$	2.00	15.00	100.00
13	$Zr\text{-}SO_4$	1.00	13.00	50.00
14	ZrO_2	2.00	15.00	0.00
15	Zr-COOH	1.00	13.00	50.00
16	ZrO_2	1.00	13.00	50.00
17	ZrO_2	1.00	13.00	50.00
18	Zr-COOH	0.00	15.00	0.00
19	$Zr\text{-}SO_4$	1.00	13.00	134.09
20	ZrO_2	1.00	13.00	134.09
21	Zr-COOH	2.00	11.00	100.00
22	ZrO_2	1.00	13.00	0.00
23	Zr-COOH	1.00	13.00	50.00
24	ZrO_2	2.00	11.00	0.00
25	Zr-COOH	1.00	13.00	50.00
26	Zr-COOH	1.00	13.00	50.00
27	Zr-COOH	2.00	15.00	0.00
28	ZrO_2	1.00	13.00	50.00
29	Zr-COOH	2.00	15.00	0.00
30	Zr-COOH	1.00	13.00	50.00
31	ZrO_2	0.00	11.00	100.00
32	Zr-COOH	2.00	15.00	100.00
33	$Zr\text{-}SO_4$	1.00	9.64	50.00
34	$Zr\text{-}SO_4$	1.00	13.00	0.00
35	ZrO_2	0.00	15.00	100.00
36	ZrO_2	0.00	11.00	0.00
37	$Zr\text{-}SO_4$	2.00	11.00	100.00
38	$Zr\text{-}SO_4$	0.00	11.00	100.00
39	$Zr\text{-}SO_4$	2.68	13.00	50.00
40	ZrO_2	1.00	13.00	50.00
41	Zr-COOH	1.00	13.00	0.00
42	$Zr\text{-}SO_4$	2.00	11.00	0.00
43	ZrO_2	0.00	13.00	50.00
44	Zr-COOH	0.00	11.00	0.00
45	$Zr\text{-}SO_4$	0.00	15.00	0.00
46	Zr-COOH	1.00	9.64	50.00
47	ZrO_2	0.00	15.00	0.00
48	$Zr\text{-}SO_4$	1.00	13.00	50.00
49	Zr-COOH	0.00	11.00	100.00
50	ZrO_2	1.00	9.64	50.00
51	Zr-COOH	1.00	13.00	50.00
52	$Zr\text{-}SO_4$	1.00	13.00	50.00
53	$Zr\text{-}SO_4$	1.00	16.36	50.00
54	Zr-COOH	0.00	13.00	50.00
55	ZrO_2	1.00	16.36	50.00
56	ZrO_2	2.68	13.00	50.00
57	Zr-COOH	1.00	13.00	134.09
58	Zr-COOH	0.00	15.00	100.00
59	ZrO_2	1.00	13.00	50.00
60	Zr-COOH	2.68	13.00	50.00



شکل ۱- تغییرات pH حین اندازه‌گیری pH_{PZC} برای نانوذرات ZrO_2 (NP)، Zr-COOH و $Zr-SO_4$ و غشاهای خام پلی‌سولفون و نانوکامپوزیتی ZrO_2/PSf، Zr-COOH/PSf و $Zr-SO_4$/PSf.

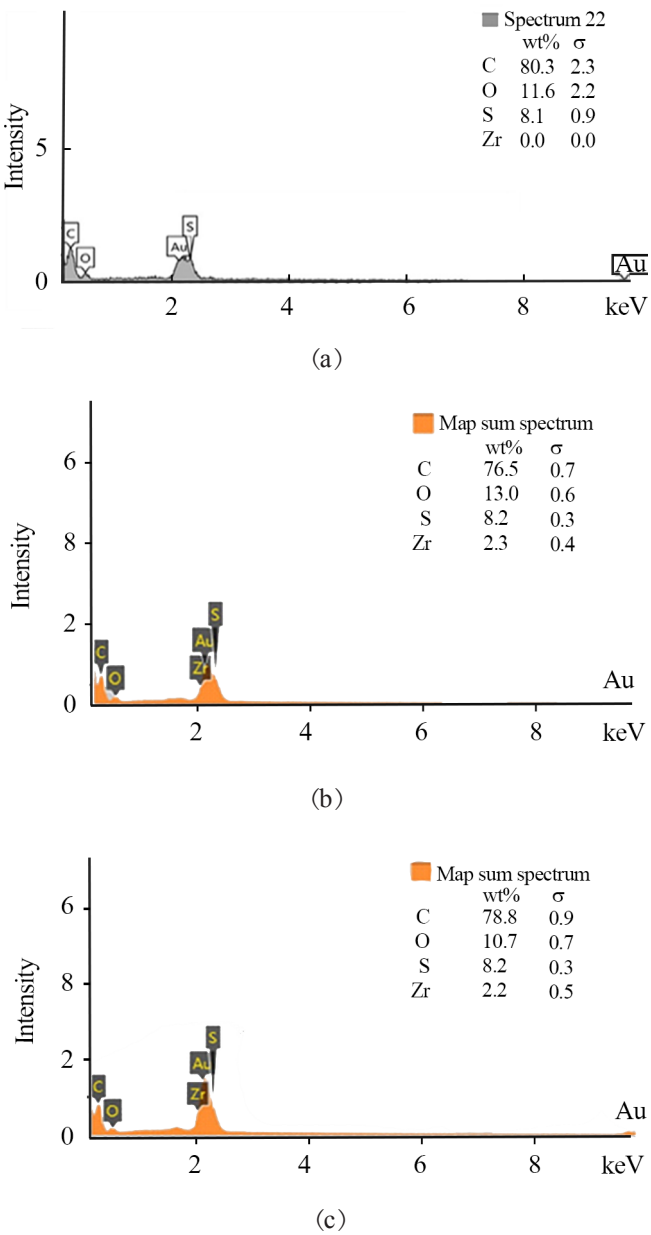
Fig. 1. pH changes during pH_{PZC} measurement for ZrO_2, Zr-COOH and $Zr-SO_4$ nanoparticle, raw PSf member and ZrO_2/PSf, Zr-COOH/PSf and $Zr-SO_4$/PSf nanocomposite membranes.

عناصر تشکیل‌دهنده غشاهای نانوکامپوزیتی

برای بررسی عناصر تشکیل‌دهنده غشاهای نانوکامپوزیتی و مقایسه آن‌ها با غشای خام آزمون EDX انجام شد. شکل ۲ نتایج آزمون EDX را برای نمونه غشاهای خام پلی‌سولفون و نانوکامپوزیتی نشان می‌دهد. با توجه به نتایج در این شکل، غشای خام پلی‌سولفون شامل عناصر کربن، اکسیژن و گوگرد بوده و فاقد زیرکونیم است. در نمودار مربوط به هر دو غشای نانوکامپوزیتی عنصر زیرکونیم در ساختار غشا مشاهده می‌شود. با وجود این، با توجه به یکسان‌بودن مقدار غلظت زیرکونیم در دو محلول اولیه، درصد زیرکونیم در ماتریس غشای نهایی دارای نانوذرات عامل‌دارشده با کربوکسیلیک اسید کمتر از غلظت نهایی نمونه دارای نانوذرات عامل‌دارشده با سولفات (شکل ۲ (c)) است. این موضوع می‌تواند به علت آب‌دوستی زیاد کربوکسیلیک اسید باشد که باعث تمایل این نانوذرات به وجود داشتن در حمام آب شده و حین وارونگی فاز از محلول پلیمری خارج می‌شوند. درنتیجه، با وجود غلظت یکسان زیرکونیم در محلول اولیه، غلظت آن در ساختار غشای نهایی برای نانوذرات حامل گروه عاملی سولفات بیشتر است، به‌طوری که مقدار آن در غشا با عامل سولفات (شکل ۲ (c)) به مقدار ۰/۱٪ بیشتر از غشا با عامل کربوکسیلیک اسید (شکل ۲ (b)) است.

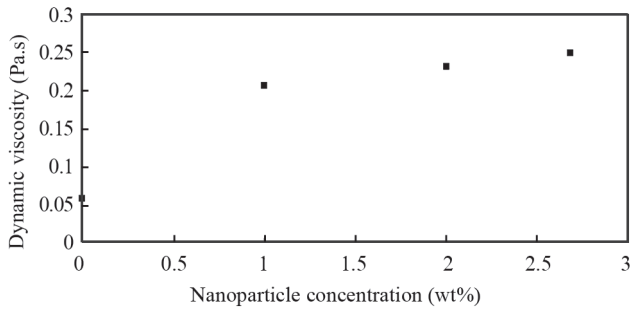
گرانروی محلول غشاهای نانوکامپوزیتی

گرانروی دینامیکی محلول غشاهای نانوکامپوزیتی دارای ۱۳٪ پلیمر پلی‌سولفون در مقادیر ۰، ۱، ۲ و ۲/۶۸٪ نانوذرات ZrO_2 برای بررسی اثر مقدار نانوذرات بر گرانروی محلول پلیمری اندازه‌گیری و نتایج در شکل ۳ گزارش شده است. همچنین با تکرار اندازه‌گیری‌ها برای نانوذرات عامل‌دارشده مشخص شد، عامل‌دارشدن نانوذرات ZrO_2 تغییری در مقدار گرانروی ایجاد نمی‌کند. با توجه به شکل ۳ افزایش مقدار نانوذرات باعث ازدیاد مقدار گرانروی محلول‌های پلیمری شده، به‌طوری که بیشترین مقدار گرانروی در مقدار ۲/۶۸٪ نانوذرات اتفاق افتاده است که نسبت به محلول خام افزایش ۵ برابر را نشان می‌دهد.



شکل ۲- آزمون EDX برای: (a) غشای خام پلی‌سولفون و غشاهای نانوکامپوزیتی (b) Zr-COOH/PSf و (c) $Zr-SO_4$/PSf.

Fig. 2. EDX analysis for: (a) raw PSf membrane, (b) Zr-COOH/PSf and (c) $Zr-SO_4$/PSf nanocomposite membranes.



شکل ۳- اثر وجود و غلظت نانوذرات ZrO_2 بر گرانروی محلول پلی‌سولفون با غلظت ٪۱۳ وزنی.

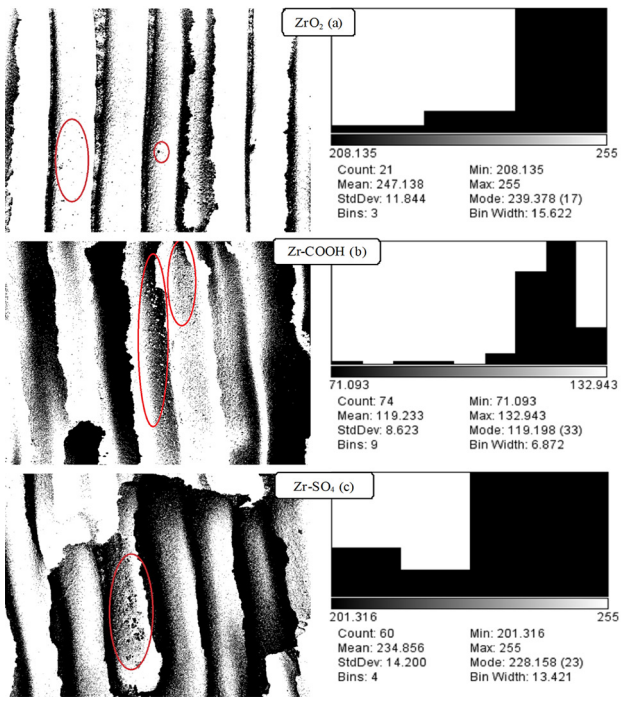
Fig. 3. The effect of presence and concentration of ZrO_2 nanoparticles on the viscosity of polysulfone solution (13 wt%)

اثر وجود نانوذرات بر مشخصات ساختاری غشاهای نانوکامپوزیتی

در بررسی مشخصات ساختاری غشاهای PSf، PSf/ZrO_2، PSf/Zr-COOH و PSf/Zr-SO_4، آزمون SEM برای بررسی ساختار عرضی غشا و نحوه توزیع نانوذرات درون حفره‌های آن، آزمون EDX به منظور بررسی توزیع نانوذرات در بستر غشا و آزمون AFM برای بررسی توپولوژی سطح غشا به‌کار گرفته شد.

اثر وجود نانوذرات بر ساختار عرضی غشاهای نانوکامپوزیتی

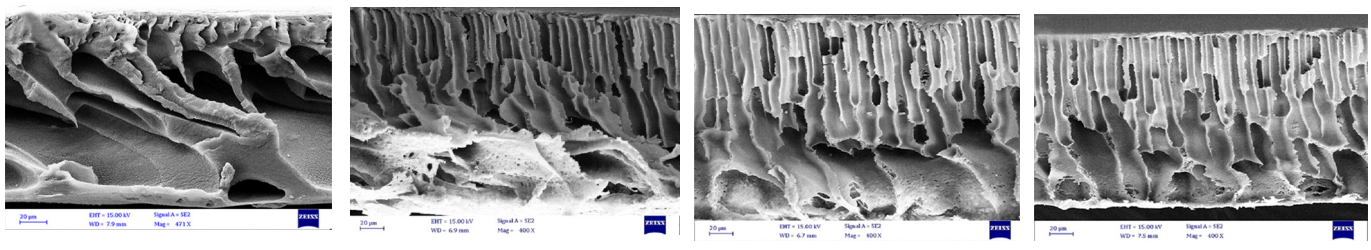
اثر وجود نانوذرات ZrO_2، Zr-COOH و Zr-SO_4 بر ساختار عرضی غشای نانوکامپوزیتی با آزمون FE-SEM بررسی‌شد. شکل ۴ تصاویر FE-SEM از سطح مقطع غشاهای پلیمری خام و غشاهای نانوکامپوزیتی دارای ٪۱۳ پلیمر و ٪۲/۶۸ وزنی نانوذرات را نشان می‌دهد. تصاویر FE-SEM سطح مقطع غشا نشان می‌دهند، افزودن نانوذرات، به‌طورکلی باعث افزایش طول و قطر و کاهش تعداد منافذ انگشتی نسبت به نمونه غشای خام می‌شود. دو عامل اول (افزایش



شکل ۵- پراکندگی و نمودار توزیع اندازه نانوذرات: (a) ZrO_2، (b) Zr-COOH و (c) Zr-SO_4 بر جداره داخلی منافذ غشا پردازش‌شده با نرم‌افزار Image J.

Fig. 5. Distribution and count histogram of (a) ZrO_2, (b) Zr-COOH and (c) Zr-SO_4 nanoparticles on the inner wall of the pores of the membranes processed by Image J software.

طول و قطر منافذ) به افزایش تخلخل و عامل سوم (کاهش تعداد منافذ) به کاهش تخلخل منجر می‌شود. اما، کاهش تعداد منافذ بر افزایش طول و قطر غالب است و در مجموع موجب کاهش تخلخل غشای پلیمری می‌شود. این رفتار می‌تواند به علت افزایش گرانروی محلول پلیمری در اثر وجود نانوذرات و در نتیجه کاهش سرعت



(a) (b) (c) (d)

شکل ۴- تصاویر FE-SEM از سطح مقطع: (a) غشای خام PSf و غشاهای نانوکامپوزیتی دارای ٪۱۳ وزنی PSf و ٪۲/۶۸ وزنی نانوذرات (b) ZrO_2، (c) Zr-COOH و (d) Zr-SO_4.

Fig. 4. FE-SEM Cross-sectional images of (a) raw PSf membrane and nanocomposite membranes with 13 wt% PSf and 2.68 wt% of (b) ZrO_2, (c) Zr-COOH and (d) Zr-SO_4 nanoparticles.

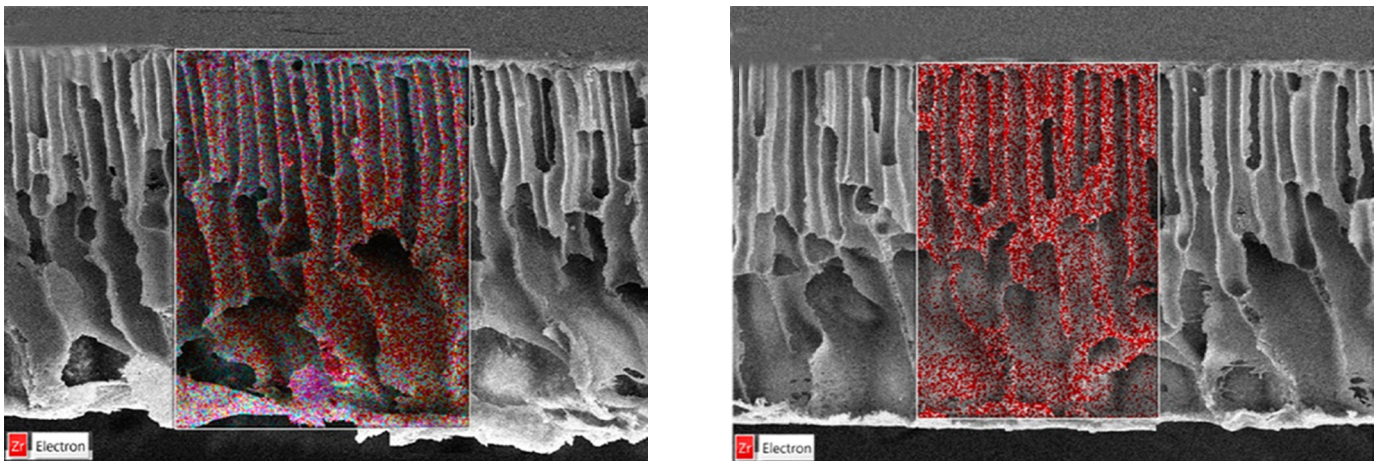
فرایند وارونگی فاز باشد. در واقع، افزایش غلظت نانوذرات در محلول پلیمری باعث ازدیاد گرانروی محلول می‌شود و زمان جدایی فاز محلول پلیمری در حمام آب را افزایش می‌دهد که این موضوع موجب تولید غشاهایی با ساختار اسفنجی می‌شود [۳۵،۳۶].

از میان انواع غشاهای نانوکامپوزیتی، غشاهای دارای نانوذرات ZrO_2 کمترین طول منافذ انگشتی و در نتیجه کمترین مقدار تخلخل را دارند. در مقایسه بین دو گروه عاملی کربوکسیلیک اسید و سولفات مشاهده می‌شود، در نمونه‌های غشایی دارای نانوذرات $Zr\text{-}SO_4$، طول منافذ انگشتی کوتاه‌تر و ساختار اسفنجی دارای تخلخل کمتری در مقایسه با غشاهای دارای Zr-COOH است. در واقع، بیشترین تخلخل در میان مجموعه غشاهای نانوکامپوزیتی سنتزشده متعلق به غشای Zr-COOH/PSf است که بیشترین طول و کمترین عرض برای منافذ انگشتی و کمترین مقدار ساختار اسفنجی را دارند. این مسئله می‌تواند به دلیل ماهیت آب‌دوست گروه کربوکسیلیک اسید باشد که موجب افزایش سرعت تبادل بین آب و حلال در حمام ضدحلال شده، بنابراین ساختار تخلخل به حالت انگشتی نزدیک‌تر و مقدار تخلخل بیشتر می‌شود [۳۶].

برای بررسی دقیق‌تر نحوه اثرگذاری نانوذرات و گروه عاملی آن‌ها بر ساختار عرضی غشا، توزیع نانوذرات در منافذ انگشتی غشا دقیق‌تر بررسی شد. شکل ۵ توزیع نانوذرات را برای غشاهای نانوکامپوزیتی دارای ۱۳٪ پلیمر و ۲/۶۸٪ وزنی نانوذرات ZrO_2، Zr-COOH و $Zr\text{-}SO_4$ را در جداره داخلی مناقذ غشا نشان می‌دهد.

با توجه به شکل ۵، دامنه توزیع اندازه نانوذرات عامل‌دارشده نسبت به نانوذرات زیرکونیم بیشتر شده است. همچنین، اندازه نانوذرات عامل‌دارشده با کربوکسیلیک اسید نسبت به نانوذرات زیرکونیم کاهش یافته و تمایل نانوذرات برای رسیدن به سطح غشا بیشتر شده است. بنابراین، توزیع یکنواخت‌تر و کاهش اندازه متوسط نانوذرات با عامل‌دارکردن آن‌ها به‌دست آمده است. به‌طوری که متوسط اندازه نانوذرات از ۲۴۷ nm به ۱۱۹ nm برای نانوذرات عامل‌دارشده با کربوکسیل و ۲۳۵ nm برای نانوذرات عامل‌دارشده با سولفات رسیده است. متوسط اندازه کوچک‌تر نانوذرات می‌تواند به علت افزایش سطح تماس آن‌ها با پلیمر، اثر بیشتری بر ساختار و خواص سطحی پلیمر داشته باشد. برای ارزیابی دقیق، نحوه توزیع نانوذرات در ماتریس غشای نانوکامپوزیتی بررسی شد. نتایج در شکل ۶ نشان داده شده است.

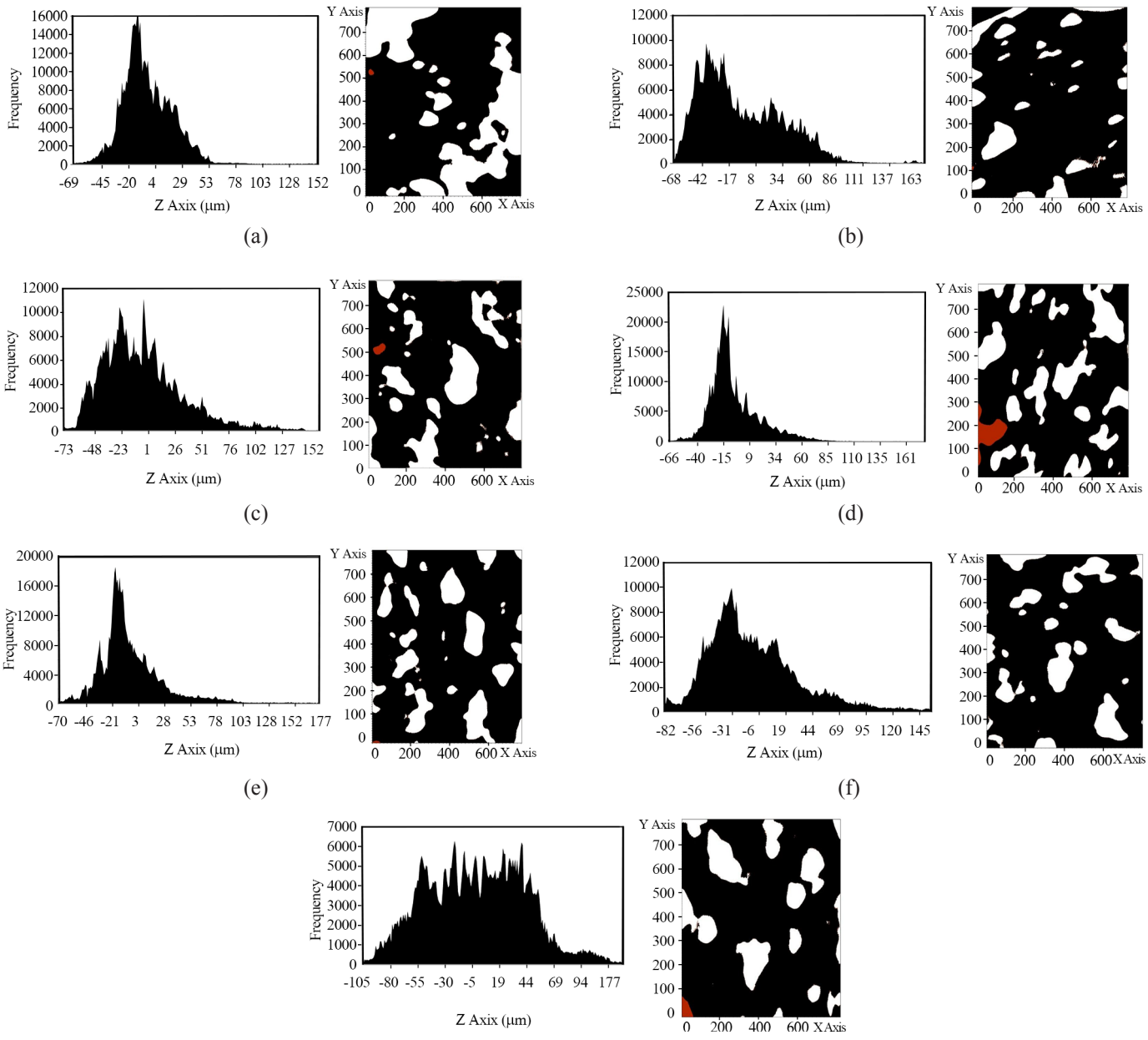
با توجه به شکل ۶ مقدار تراکم نانوذرات Zr-COOH در سطح غشا نسبت به نانوذرات $Zr\text{-}SO_4$ بیشتر است. در واقع، وجود گروه عاملی Zr-COOH وجود جمعیت بیشتری از نانوذرات را در لایه‌های سطحی غشا به‌همراه دارد. به‌نظر می‌رسد، آب‌دوستی زیاد نانوذرات Zr-COOH سبب می‌شود، این نانوذرات حین وارونگی فاز تمایل بیشتری به خروج از فیلم پلیمری و حرکت به سمت حمام آب داشته باشند و بنابراین به سمت لایه سطحی غشا حرکت کنند [۳۷]. این موضوع سبب می‌شود، تجمع آن‌ها در سطح نسبت به نانوذرات $Zr\text{-}SO_4$ بیشتر باشد. از سوی دیگر، توزیع نانوذرات در غشای نانوکامپوزتی $Zr\text{-}SO_4$/PSf یکنواختی بیشتری دارد. وجود گروه عاملی از یک سو به یکنواختی توزیع در ماتریس غشا برای گروه عاملی سولفات و از سوی دیگر به افزایش جمعیت نانوذرات در لایه سطحی غشا برای گروه عاملی کربوکسیلیک اسید منجر



(a) (b)

شکل ۶- آزمون EDX-Mapping غشاهای نانوکامپوزیتی PSF دارای نانوذرات زیرکونیم با گروه عاملی: (a) کربوکسیلیک اسید و (b) سولفات.

Fig. 6. EDX-Mapping analysis of PSF nanocomposite membranes containing (a) Zr-COOH and (b) $Zr\text{-}SO_4$ nanoparticles.



شکل ۷- توزیع زبری و دانه‌بندی سطح: (a) غشای خام PSf و غشاهای نانوکامپوزیتی دارای نانوذرات ZrO_2 (b) ۱ و (c) ۲/۶۸٪wt، نانوذرات Zr-COOH (d) ۱ و (e) ۲/۶۸٪wt و نانوذرات $Zr\text{-}SO_4$ (f) ۱ و (g) ۲/۶۸٪wt.

Fig. 7. Roughness distribution and surface grain of (a) raw PSf membrane, nanocomposite membranes containing (b) 1 and (c) 2.68 wt% ZrO_2, (d) 1 and (e) 2.68 wt% Zr-COOH and (f) 1 and (g) 2.68 wt% $Zr\text{-}SO_4$ nanoparticles.

می‌شود که به‌نظر می‌رسد، مجموع این عوامل بتواند نقش نانوذرات را در بهبود عملکرد فیلترکردن غشاهای نانوکامپوزیتی تقویت کند.

اثر نحوه پراکنش نانوذرات بر زبری سطح غشاهای نانوکامپوزیتی

آزمون AFM برای بررسی تغییرات شکل‌شناسی سطح غشاهای خام و نانوکامپوزیتی به‌کار گرفته شد. از خروجی این آزمون برای تعیین زبری سطح (فاصله قله تا دره، peak to valley distance) و توزیع دانه‌بندی سطح (surface grain distribution) استفاده شد. نتایج در شکل ۷ آمده است. با توجه به شکل ۷ (a) فاصله قله تا دره در سطح غشای خام از ۶۹ µm- تا ۵۳ µm توزیع شده است. هر چند فاصله

زبری قله تا دره در مقدار نزدیک به صفر فراوانی بیشتری دارد و این بدین معنی است که سطح غشای خام هموار بوده و زبری ناچیزی دارد. شکل‌های ۷ (b)–(g) توزیع فاصله قله تا دره و اندازه دانه‌های سطح غشای پلی‌سولفون به همراه نانوذرات خام ZrO_2، Zr-COOH و $Zr\text{-}SO_4$ را در دو مقدار ۱ و ۲/۶۸٪ و غلظت ۱۳٪ پلیمر نشان می‌دهد. با توجه به شکل‌های ۷ (b) و (c) افزایش غلظت نانوذرات خام ZrO_2 موجب افزایش ارتفاع قله‌ها از مقدار حداکثر ۱۱۱ µm در غلظت ۱۱٪ نانوذرات به مقدار ۱۲۷ µm در غلظت ۲/۶۸٪ نانوذرات شده است، همچنین، کمینه مقدار فاصله زبری نیز حدود ۵ µm افزایش یافته است. با افزایش مقدار نانوذرات اندازه دانه‌بندی سطح غشای نانوکامپوزیتی افزایش یافته است. این مطلب نشان می‌دهد، وجود نانوذرات به مرتفع‌شدن قله‌ها و عمیق‌شدن دره‌های سطحی در مقایسه با غشای خام منجر شده و این موضوع با افزایش غلظت نانوذرات شدید می‌شود.

با توجه به نمودار زبری سطح غشاهای دارای نانوذرات Zr-COOH، در شکل‌های ۷ (d) و (e) با افزودن نانوذرات به ماتریس غشا مقدار زبری سطح آن افزایش می‌یابد، به‌طوری که هم متوسط اندازه دانه‌بندی‌های سطح و هم دامنه فاصله قله تا دره و فراوانی قله‌ها و دره‌ها در غشای دارای ۲/۶۸٪ نانوذرات نسبت به ۱٪ نانوذرات افزایش یافته است. این مسئله احتمالاً در اثر تجمع نانوذرات در لایه سطحی غشا به دلیل تمایل به خروج آن‌ها حین وارونگی فاز است. همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شد، با افزایش غلظت نانوذرات، گرانروی محلول پلیمری افزایش می‌یابد و مانع از خروج نانوذرات از محلول پلیمری حین عملیات جدایی فازی می‌شود [۳۸]، این مسئله افزایش دانه‌بندی سطحی را به همراه دارد.

با توجه به شکل‌های ۷ (f) و (g) افزودن نانوذرات $Zr\text{-}SO_4$ به محلول پلیمری باعث برهم‌زدن یکنواختی محلول پلیمری می‌شود و زبری سطح را افزایش می‌دهد، به‌طوری که در غلظت ۲/۶۸٪ نانوذرات مقدار فراوانی قله‌ها و دره‌ها نسبت به غشای خام رشد داشته و اندازه دانه‌بندی سطح نیز بزرگ‌تر شده است. همچنین، با افزایش غلظت نانوذرات، تجمع و بزرگ‌ترشدن اندازه نانوذرات در ماتریس غشا، زبری سطح افزایش می‌یابد. زیرا، نانوذرات با اندازه کوچک‌تر قابلیت بیشتری برای هماهنگ‌شدن و قرارگرفتن در ماتریس پلیمری دارند [۳۹].

مقایسه نتایج AFM در مجموع نشان می‌دهد، به‌طور کلی افزودن نانوذرات به غشا موجب افزایش فاصله قله تا دره و افزایش اندازه دانه‌بندی سطح غشا می‌شود. همچنین، عامل‌دارکردن نانوذرات این افزایش ناهمواری در سطح غشا را شدیدتر می‌کند. مقایسه شکل‌های ۷ (d) و (c) با (f) و (e) نشان می‌دهد، اندازه دانه‌بندی‌های سطح در اثر وجود نانوذرات با گروه عاملی سولفات بیش از نانوذرات با گروه عاملی کربوکسیلیک اسید است. این مسئله همان‌طور که در شکل‌ها نیز مشاهده شد، احتمالاً به علت اندازه بزرگ‌تر نانوذرات با گروه عاملی سولفات نسبت به نانوذرات با گروه عاملی کربوکسیلیک اسید است. به‌طورکلی، افزایش اندازه نانوذرات باعث افزایش زبری سطح غشا و کاهش اندازه نانوذرات موجب افزایش نرمی سطح می‌شود [۳۹]. همچنین همان‌طور که مشاهده شد، مقدار قله‌ها و دره‌ها در غشاهای نانوکامپوزیتی دارای عامل کربوکسیل نیز از سایر نمونه‌های غشایی بیشتر است. این مطلب همان‌طور که در نتایج EDX-Mapping (شکل ۶) نیز دیده شد، احتمالاً به دلیل وجود مقدار بیشتری از نانوذرات عامل‌دارشده با کربوکسیلیک اسید در سطح غشا به‌واسطه آب‌دوستی بیشتر، نسبت به نانوذرات عامل‌دارشده با عامل سولفاتی است.

نکته شایان توجه در این بررسی، اثر افزایشی وجود گروه‌های عاملی بر مقدار پارامترهای زبری سطح نسبت به نانوذرات خام است. این مشاهده حاکی از این است که گروه عاملی، جمعیت نانوذرات را در لایه سطحی و فعال غشا افزایش می‌دهد. بنابراین می‌توان انتظار داشت، نانوذرات عامل‌دارشده به علت فراهم‌کردن جمعیت بیشتری از نانوذرات در سطح غشا، نقش آن‌ها را در بهبود عملکرد فیلترکردن و خاصیت ضدگرفتگی غشا تقویت کند.

تحلیل آماری نتایج با استفاده از روش سطح پاسخ

بررسی‌های سطحی، ساختاری و فیلترکردن با روش RSM انجام شد. بدین منظور از تحلیل واریانس نتایج مقدار تخلخل و مقدار زاویه تماس برای بررسی اثر وجود و غلظت نانوذرات ZrO_2، Zr-COOH و $Zr\text{-}SO_4$ بر مقدار تخلخل و آب‌دوستی سطحی غشا استفاده شد. همچنین، از تحلیل واریانس نتایج بازیابی شار و جداسازی رنگینه، اثر وجود و غلظت نانوذرات ZrO_2، Zr-COOH و $Zr\text{-}SO_4$ بر نتایج فیلترکردن غشاهای نانوکامپوزیتی استفاده شد. نتایج تحلیل واریانس مقدار تخلخل، زاویه تماس، بازیابی شار و جداسازی رنگینه در جدول ۲ آمده است.

تحلیل واریانس نتایج مقدار زاویه تماس

با توجه به نتایج تحلیل واریانس مقدار زاویه تماس در جدول ۲، غلظت نانوذرات مؤثرترین عامل در مقدار زاویه تماس است. همچنین، مقدار غلظت نانوذرات × مقدار غلظت پلیمر نیز دارای مقدار F زیاد بوده که حاکی از مؤثربودن نقش تداخلی این دو عامل به‌طور هم‌زمان بر مقدار زاویه تماس است. شکل ۸ اثر هم‌زمان دو عامل غلظت پلیمر و غلظت نانوذرات را بر مقدار زاویه تماس برای هر سه نوع نانوذره نشان می‌دهد. به‌طور کلی، با افزایش مقدار غلظت نانوذرات در هر غلظت

جدول ۲- نتایج تحلیل واریانس (ANOVA) مقدار تخلخل، زاویه تماس، بازیابی شار و جداسازی رنگینه.

Table 2. Results of analysis of variance (ANOVA) for porosity, contact angle, flux recovery and dye separation.

Function	Parameter							
	Dye removal		Flux recovery		Contact angle		Porosity	
	P-Value	F-Value	P-Value	F-Value	P-Value	F-Value	P-Value	F-Value
A	0.6147	0.26	0.0755	3.32	0.0001<	360.85	0.0001<	48.73
B	0.0010	12.56	0.0283	5.16	0.7346	0.12	0.0716	3.41
C	0.0083	7.67	0.0001<	39.18	1.0000	0.000	1.0000	0.000
D	0.0008	8.43	0.1187	2.24	0.0540	3.13	0.5315	0.64
A × B	1.0000	0.000	0.4653	0.54	0.0013	11.92	0.0001<	118.52
A × C	1.0000	0.000	0.6403	0.22	1.0000	0.000	1.0000	0.000
A × A	0.8949	0.11	0.2850	1.29	0.7538	0.28	0.1296	2.14
B × C	0.3302	0.97	0.0666	3.55	1.0000	0.000	1.0000	0.000
B × B	0.0517	3.18	0.7778	0.25	0.9367	0.066	0. 1706	1.84
C × C	0.8492	0.16	0.8261	0.19	1.0000	0.000	1.0000	0.000

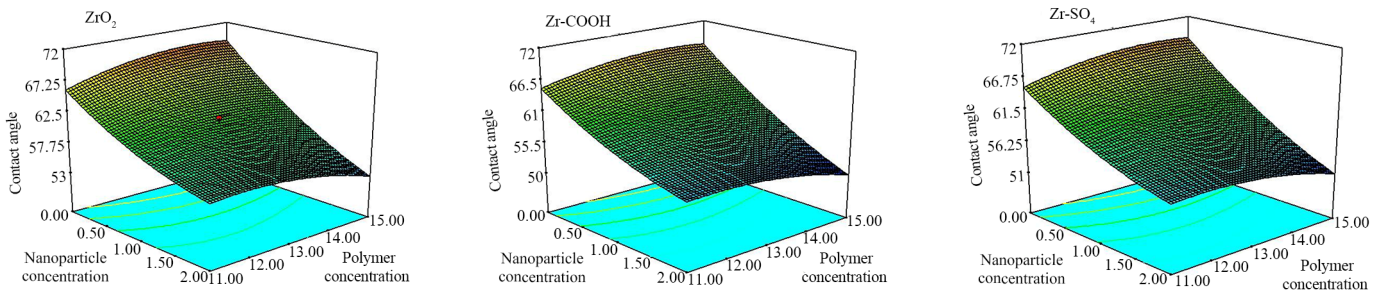
(A) nanoparticle concentration, (B) polymer concentration, (C) dye concentration, and (D) nanoparticle type.

از پلیمر مقدار زاویه تماس کاهش می‌یابد که به‌طور میانگین از غلظت ۰٪ تا ۲٪ نانوذرات برای نانوذرات ZrO_2، Zr-COOH و Zr-SO_4 به ترتیب ۱۸، ۲۲ و ۱۹٪ کاهش در زاویه تماس رخ داده است. بنابراین، مقدار کاهش زاویه تماس برای غشاهای اصلاح‌شده با نانوذرات عامل‌دارشده با عامل کربوکسیلیک اسید بیشتر از دو نانوذره دیگر است که این مسئله می‌تواند به علت امکان برقراری پیوند هیدروژنی بیشتر در سطح غشاهای اصلاح‌شده با نانوذرات کربوکسیلیک اسید باشد.

تحلیل واریانس نتایج مقدار تخلخل

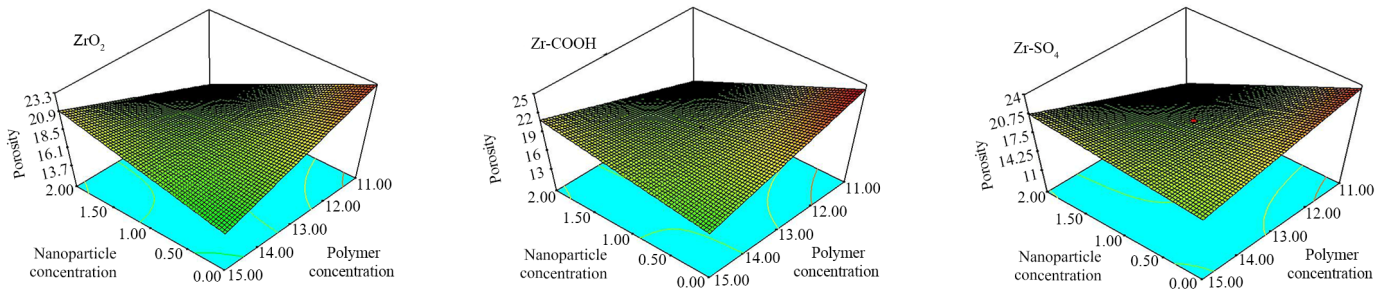
با توجه به نتایج تحلیل واریانس مقدار تخلخل در جدول ۲، چهار عامل مقدار غلظت نانوذرات، پلیمر و رنگینه و نوع نانوذرات به علت داشتن مقدار P (P-Value) کمتر از ۰/۰۵ به‌عنوان متغیرهای مستقل مؤثر بر این عامل هستند. همچنین با توجه به نتایج جدول ۲ و بر اساس مقادیر F، مؤثرترین عامل در مقدار تخلخل، غلظت نانوذرات است. همچنین، غلظت نانوذرات × غلظت پلیمر (A×B) نیز در مرتبه بعدی اهمیت قرار دارد.

شکل ۹ اثر هم‌زمان دو عامل غلظت نانوذرات و پلیمر را بر تخلخل غشاهای نانوکامپوزیتی نشان می‌دهد. با افزایش غلظت نانوذرات از ۰٪ تا ۲٪، مقدار تخلخل غشاهای نانوکامپوزیتی کاهش می‌یابد. مقدار کاهش تخلخل در غلظت ۱۳٪ به ترتیب برای سه نوع نانوذره



شکل ۸- اثر هم‌زمان غلظت پلیمر و نانوذرات بر زاویه تماس غشاهای نانوکامپوزیتی دارای نانوذرات: (a) ZrO_2، (b) Zr-COOH و (c) Zr-SO_4.

Fig. 8. Simultaneous effect of polymer and nanoparticle concnentration on the contact angle of nanocomposite membranes containing (a) ZrO_2, (b) Zr-COOH and (c) Zr-SO_4 nanoparticles.



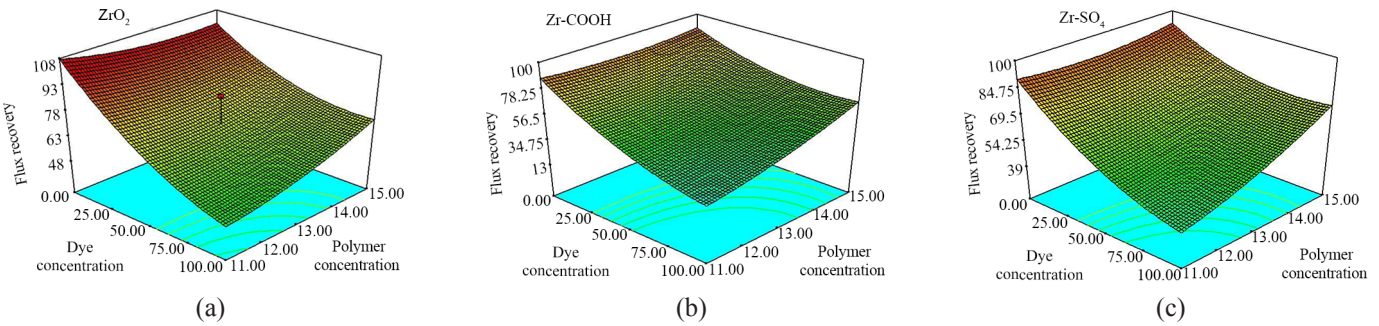
شکل ۹- اثر هم‌زمان غلظت پلیمر و نانوذرات بر تخلخل غشاهای نانوکامپوزیتی دارای نانوذرات: (a) ZrO_2، (b) Zr-COOH و (c) $Zr\text{-}SO_4$.

Fig. 9. Simultaneous effect of polymer and nanoparticles concnentration on the porosity of nanocomposite membranes containing (a) ZrO_2, (b) Zr-COOH and (c) $Zr\text{-}SO_4$ nanoparticles.

ZrO_2، Zr-COOH و $Zr\text{-}SO_4$ عبارت از ۱۹، ۱۲/۵ و ۲۴٪ است. بنابراین، بیشترین کاهش تخلخل به‌واسطه افزایش غلظت نانوذرات مربوط به نانوذرات عامل‌دارشده با عامل سولفات بوده و کمترین کاهش تخلخل مربوط به نانوذرات عامل‌دارشده با عامل کربوکسیلیک است. این رخداد می‌تواند به علت امکان برقراری بیشتر پیوند هیدروژنی در سطح غشاهای اصلاح‌شده با نانوذرات کربوکسیلیک اسید باشد. آب‌دوستی بیشتر این نانوذرات موجب نفوذ مقدار آب بیشتری به داخل محلول پلیمری حین وارونگی فاز، سرعت زیاد انعقاد و در نهایت تشکیل حفره‌های بزرگ‌تر در غشا می‌شود. با توجه به شکل ۹ مشاهده می‌شود، برای هر سه نوع نانوذره در غلظت‌های کم پلیمر با افزایش درصد نانوذرات مقدار تخلخل کاهش یافته است. اما، با افزایش غلظت پلیمر این روند برعکس شده و با افزایش درصد نانوذرات مقدار تخلخل غشاهای نانوکامپوزیتی افزایش یافته است. افزودن نانوذرات به محلول پلیمری دارای دو اثر ترمودینامیکی و سینتیکی بر محلول پلیمری است. در غلظت زیاد پلیمر برتری عامل ترمودینامیکی باعث می‌شود تا نانوذرات در ماتریس پلیمر بیشتر نقش ضدحلال داشته باشند. آن‌ها با جذب آب بیشتر در محلول پلیمری، سرعت انعقاد را حین عملیات جدایی فاز افزایش می‌دهند که این موضوع در نهایت به تشکیل غشا با حفره‌های بزرگ‌تر منجر می‌شود. اما، در غلظت کم پلیمر عامل سینتیکی غالب است. افزودن نانوذرات به ماتریس پلیمر باعث افزایش گرانروی محلول پلیمری شده و با کاهش سرعت انعقاد حین عملیات جدایی فاز موجب تشکیل غشاهایی با تخلخل کمتر می‌شود. در واقع، در غلظت زیاد پلیمر با افزایش نانوذرات آب‌دوست در محلول پلیمری، مقدار نفوذ جریان آب به داخل محلول بیشتر شده و به تشکیل حفره‌های بزرگ‌تر منجر می‌شود. در غلظت‌های زیاد پلیمر به دلیل گرانروی زیاد آن، وجود نانوذرات اثری بر گرانروی ماتریس پلیمری ندارد و فقط باعث افزایش آب‌دوستی شده و با افزایش سرعت انعقاد سبب ایجاد تخلخل بیشتر می‌شود.

تحلیل واریانس نتایج مقدار بازیابی شار

با توجه به نتایج تحلیل واریانس مقدار بازیابی شار در جدول ۲، به



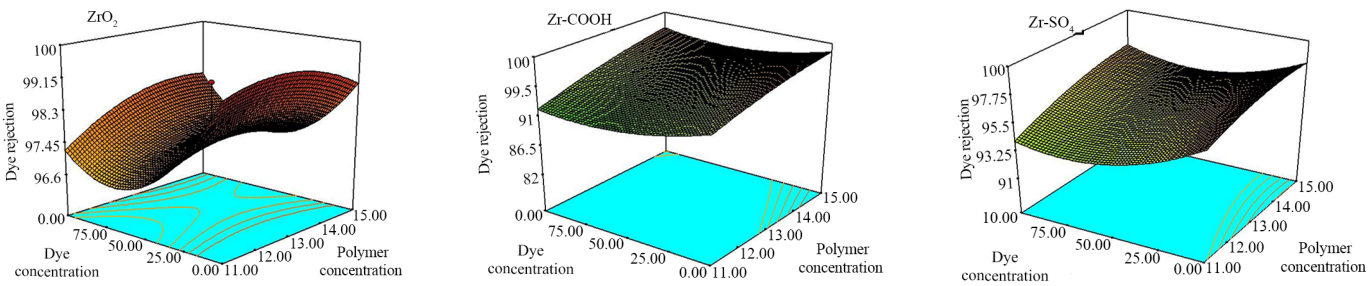
شکل ۱۰- اثر هم‌زمان غلظت پلیمر و رنگینه بر بازیابی شار غشاهای نانوکامپوزیتی دارای نانوذرات: (a) ZrO_2، (b) Zr-COOH و (c) $Zr\text{-}SO_4$.

Fig. 10. Simultaneous effect of polymer and dye solutin concnentration on the flux recovery of nanocomposite membranes containing (a) ZrO_2, (b) Zr-COOH and (c) $Zr\text{-}SO_4$ nanoparticles.

ترتیب عوامل غلظت رنگینه، پلیمر، نانوذرات و نوع آن‌ها اثربخشی بیشتری بر مقدار بازیابی شار دارند. در شکل ۱۰ روند تغییرات بازیابی شار با تغییر دو عامل غلظت پلیمر و رنگینه برای هر سه نانوذره در مقدار ٪۱ نانوذره بررسی شده است. با توجه به شکل ۱۰ برای هر سه نانوذره با افزایش غلظت رنگینه و کاهش غلظت پلیمر مقدار بازیابی شار کاهش یافته است، همچنین، در غلظت کم پلیمر مقدار کاهش بازیابی شار با افزایش غلظت رنگینه شدیدتر بوده است، به‌طوری که بیشترین مقدار کاهش بازیابی شار با افزایش غلظت رنگینه در غلظت ٪۱۱ پلیمر و کمترین مقدار کاهش شار در غلظت ٪۱۵ پلیمر اتفاق افتاده است. در غلظت ٪۱۱ پلیمر به ترتیب مقدار کاهش بازیابی شار برای نانوذرات ZrO_2، Zr-COOH و $Zr\text{-}SO_4$ از غلظت ppm ۰ تا ppm ۱۰۰ رنگینه برابر ۵۵، ۶۷ و ٪۵۰ و این مقدار کاهش برای غلظت ٪۱۵ پلیمر برابر ۲۹، ۲۵ و ٪۲۰ بوده است. از غلظت ppm ۰ تا ppm ۱۰۰ رنگینه در مقدار ٪۱۳ پلیمر مقدار کاهش بازیابی شار برای سه نانوذره ZrO_2، Zr-COOH و $Zr\text{-}SO_4$ به ترتیب برابر ۶۰، ۵۶ و ٪۴۸ بوده است. بنابراین، عامل‌دارکردن نانوذرات موجب کاهش افت بازیابی شار می‌شود. به‌نظر می‌رسد، در غلظت‌های کم پلیمر به دلیل اندازه احتمالی بزرگ‌تر حفره‌های غشا، شار عبوری بیشتر است. بنابراین، مقدار گرفتگی داخلی برگشت‌ناپذیر با عبور رنگینه بیشتر به کاهش مقدار بازیابی شار منجر می‌شود. همچنین، نقش گروه عاملی سولفات در بهبود بازیابی شار به‌ویژه در غلظت زیاد پلیمر از گروه عاملی کربوکسیلیک اسید بیشتر است. این مسئله می‌تواند به علت سازگاری و ماندگاری بهتر این گروه در غلظت‌های زیاد پلیمر باشد که با توجه به نتایج آزمون EDX دیده شد. همچنین، کاهش بیشتر شار غشاهای عامل‌دارشده با کربوکسیل نسبت به غشاهای نانوکامپوزیتی با نانوذره ZrO_2 خام، می‌تواند به دلیل آب‌دوستی بیشتر نانوذرات عامل‌دارشده با کربوکسیل باشد که با برقراری امکان عبور بیشتر محلول رنگینه از ماتریس غشا، ظرفیت آن را برای گرفتگی برگشت‌ناپذیر و در نهایت بازیابی شار کمتر افزایش می‌دهد.

تحلیل واریانس نتایج مقدار جداسازی رنگینه

با توجه به نتایج جدول ۲ (تحلیل واریانس داده‌ها)، به ترتیب عوامل غلظت پلیمر، نوع نانوذرات، غلظت رنگینه و نانوذرات بیشترین اثربخشی را بر مقدار جداسازی رنگینه دارند. شکل ۱۱ اثر هم‌زمان دو عامل غلظت پلیمر و رنگینه را برای هر یک از سه نوع نانوذره در مقدار ٪۱ نانوذره نشان می‌دهد. با توجه به این شکل برای هر سه نوع نانوذره با افزایش غلظت پلیمر مقدار جداسازی رنگینه افزایش یافته است. این افزایش جداسازی در غلظت‌های بیشتر رنگینه شدیدتر بوده است. با افزایش غلظت پلیمر به دلیل افزایش گرانروی محلول پلیمری و کاهش اندازه حفره‌های غشا، احتمال عبور ذرات رنگینه از منافذ غشا کمتر می‌شود. با افزایش مقدار غلظت رنگینه مقدار جداسازی رنگینه از ppm ۰ تا ppm ۵۰ کاهش و سپس افزایش یافته است. این روند برای غشاهای نانوکامپوزیتی با نانوذرات ZrO_2 نسبت به دو نانوذره دیگر شدیدتر بوده است. به‌نظر می‌رسد، با افزایش غلظت رنگینه عبوری از غشا، لایه‌ای از رنگینه بر لایه سطحی آن قرار گرفته است و با ایجاد نیروی دافعه میان رنگینه عبوری از غشا به افزایش مقدار جداسازی رنگینه کمک می‌کند. با توجه به نتایج تصاویر EDX و SEM و وجود نانوذرات عامل‌دارشده با کربوکسیل و سولفات در لایه سطحی غشا و اثر آن بر افزایش آب‌دوستی سطح غشا، مقدار گرفتگی غشا و قرارگرفتن لایه رنگینه بر سطح آن کمتر از غشاهای نانوکامپوزیتی با نانوذرات ZrO_2 خام بوده است. بنابراین، کاهش مقدار جداسازی رنگینه پیش از غلظت ppm ۵۰ رنگینه و



شکل ۱۱– اثر هم‌زمان غلظت پلیمر و رنگینه بر مقدار جداسازی رنگینه به‌وسیله غشاهای نانوکامپوزیتی دارای نانوذرات: (a) ZrO_2، (b) Zr-COOH و (c) $Zr\text{-}SO_4$.

Fig. 11. Simultaneous effect of polymer and dye solution concnentration on the dye removal by nanocomposite membranes containing (a) ZrO_2, (b) Zr-COOH and (c) $Zr\text{-}SO_4$ nanoparticles.

جدول ۳- مقایسه مشخصات غشای نانوکامپوزیتی، شرایط عملیاتی و نتایج فیلترکردن رنگینه‌های نساجی در پژوهش‌های گذشته و مطالعه حاضر.
Table 3. Comparison of nanocomposite membrane characteristics, conditions and filtration results of textile dyes in previous researches and present study.

No.	Nanocomposite membrane		Dye name	Dye type	Dye Conc. (ppm)	Pressure (bar)	Water flux ($l/h.m^2$)	Permeability ($l/h.m^2.bar$)	Dye removal (%)	Ref.
	Polymer	Nanostructure								
1	PSf	Titanium oxide	Yellow 12	Direct	100	4	34	8.5	97	[17]
2	PES	Zinc oxide/carbon nanotube	Red16	Direct	500	4	16.7	4.2	94	[18]
3	PAN	Iron oxide/zirconium oxide	Yellow 4GNL	Disperse	100	3	450	150	90	[19]
4	PSf	Aluminum oxide	Red BRLS	Disperse	100	3	115	38	96	[20]
5	PES	Graphene oxide	Red16	Direct	30	4	20.4	5.1	96	[21]
6	PPiTA	Graphene oxide	Red x-GTL Red Yellow	Cationic Acidic Reactive	50	8	125.2	15.6	98 95 94	[22]
7	PES	Graphene oxide/titanium	Green19 Yellow12 Blue 21	Reactive Direct Reactive	100	6	45	7.5	99.4 95.4 81.4	[40]
8	PSf/ PVP	Polyaniline-nanofiber	Red 120	Reactive	300	2	58	29	99.25	[41]
9	PSf	Zirconium oxide Carboxylic zirconium oxide Sulfatet zirconium oxide	Yellow 4GNL	Disperse	100	3	500 520 550	166 173 183	98 97 98	This Study

افزایش مقدار جداسازی پس از غلظت ppm ۵۰ رنگینه در غشاهای نانوکامپوزیتی با نانوذرات Zr-COOH و $Zr\text{-}SO_4$ کمتر از غشاهای نانوکامپوزیتی با نانوذرات ZrO_2 بوده است.

مقایسه نتایج پژوهش حاضر با پژوهش‌های مشابه

برای مشخص‌شدن وجه تمایز و جایگاه پژوهش حاضر در میان پژوهش‌های انجام شده در حوزه به‌کارگیری غشاهای نانوکامپوزیتی در تصفیه پساب نساجی، در جدول ۳ مشخصات غشا، شرایط عملیاتی و نتایج پژوهش‌های گذشته با مطالعه حاضر مقایسه شده است. از مقایسه نتایج پژوهش حاضر با مطالعات سال‌های اخیر [۱۷،۲۲،۴۰،۴۱] مشخص شد، غشاهای سنتزشده با حفظ درصد زیاد جداسازی رنگینه، مقدار ضریب تراوایی بسیار بیشتری را در مقایسه با پژوهش‌های مشابه نشان دادند. این مشخصه حاکی از موفقیت وجود نانوذرات و نیز گروه عاملی آن‌ها در بهبود رفتار فیلترکردن غشای نانوکامپوزیتی است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، برای بررسی اثر اصلاح سطحی نانوذرات بر ساختار و عملکرد فیلترکردن غشاهای نانوکامپوزیتی، نانوذرات ZrO_2، Zr-COOH و $Zr\text{-}SO_4$ به ساختار غشای پلی‌سولفون اضافه شدند و ساختار و عملکرد سه مدل غشای نانوکامپوزیتی دارای نانوذرات ZrO_2، Zr-COOH و $Zr\text{-}SO_4$ بررسی و با غشای خام پلی‌سولفون مقایسه شد. بررسی‌ها نشان داد، توزیع یکنواخت‌تر و کاهش اندازه متوسط نانوذرات با عامل‌دارکردن آن‌ها به‌دست آمده است. به‌طوری

که متوسط اندازه نانوذرات از ۲۴۷ nm به ۱۱۹ nm برای نانوذرات عامل‌دارشده با کربوکسیل و ۲۳۵ nm برای نانوذرات عامل‌دارشده با سولفات رسیده است. وجود گروه عاملی باعث افزایش گرانروی محلول پلیمری می‌شود، به‌طوری که بیشترین مقدار گرانروی در مقدار ٪۲/۶۸ نانوذرات مشاهده شد. همچنین، وجود گروه عاملی سبب افزایش تمایل نانوذرات برای وجود در سطح منافذ انگشتی می‌شود و در پی آن نقش نانوذرات را در بهبود خواص سطحی غشا تقویت می‌کند. بیشترین چگالی وجود نانوذرات در دیواره حفره‌های انگشتی غشا، مربوط به نانوذرات Zr-COOH است. آزمون AFM شاهد دیگری بر نقش گروه عاملی در نحوه توزیع نانوذرات در بستر غشاست. نتایج این آزمون تأکید کرد، وجود گروه عاملی سولفات، بیشتر از وجود گروه عاملی کربوکسیلیک اسید، مقدار زبری و عوامل وابسته به آن را در سطح غشا افزایش می‌دهد. همچنین، افزایش غلظت نانوذرات نیز موجب افزایش پارامترهای زبری شده است. بررسی اثر گروه عاملی بر بار سطحی غشا نشان داد، غشاهای شامل نانوذرات ZrO_2 و Zr-COOH، در محدوده pH خوراک، بار مثبت و غشاهای $Zr\text{-}SO_4$، بار خنثی دارند. تحلیل واریانس نتایج تخلخل نشان داد، برای هر سه نوع نانوذره در غلظت‌های کم پلیمر با افزایش درصد نانوذرات، مقدار تخلخل کاهش یافته است. اما، با افزایش غلظت پلیمر این روند برعکس می‌شود و با افزایش درصد نانوذرات مقدار تخلخل غشاهای نانوکامپوزیتی افزایش می‌یابد. نتایج تحلیل واریانس نتایج زاویه تماس بیانگر آن است که مقدار زاویه تماس از غلظت ٪۰ تا ٪۲ نانوذرات برای هر سه نوع کاهش یافته است. همچنین مشخص شده است، عامل‌دارکردن نانوذرات موجب کاهش زاویه تماس در سطح غشاهای نانوکامپوزیتی شده است. در غلظت ٪۱۳ پلیمر با افزایش غلظت نانوذرات از ٪۰ تا ٪۲، کاهش زاویه تماس برای غشاهای دارای نانوذرات ZrO_2، Zr-COOH و $Zr\text{-}SO_4$ برابر ۱۸، ۲۲ و ٪۱۹ است. بنابراین، این کاهش برای عامل کربوکسیلیک اسید بیشتر است. تحلیل واریانس نتایج آن نیز حاکی از کاهش بازیابی شار با افزایش غلظت رنگینه است، به‌طوری که از غلظت ppm ۰ تا ppm ۱۰۰ رنگینه مقدار کاهش بازیابی شار برای سه نانوذره ZrO_2، Zr-COOH و $Zr\text{-}SO_4$ به ترتیب برابر ۶۰، ۵۶ و ٪۴۸ است. همچنین، با افزایش مقدار نانوذرات مقدار بازیابی شار افزایش می‌یابد. در غلظت ٪۱۳ پلیمر با افزایش غلظت نانوذرات از ٪۰ تا ٪۲، افزایش بازیابی شار برای غشاهای دارای نانوذرات ZrO_2، Zr-COOH و $Zr\text{-}SO_4$ به‌ترتیب برابر ۱۵، ۲۵ و ٪۴۵ است. بنابراین افزایش برای نانوذرات $Zr\text{-}SO_4$ شدیدتر است. در آخر تحلیل واریانس نتایج جداسازی رنگینه نشان داد، اثر غلظت پلیمر بر مقدار جداسازی رنگینه بیشتر از اثر غلظت نانوذرات است. همچنین، در تمام درصدهای نانوذرات مقدار جداسازی نانوذرات عامل‌دارشده با سولفات بیش از عامل کربوکسیل است. مقدار تراوایی غشاهای نانوکامپوزیتی دارای نانوذرات ZrO_2، Zr-COOH و $Zr\text{-}SO_4$ نیز به ترتیب ۱۶۶، ۱۷۳ و ۱۸۳ $l/h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$ گزارش شد که نسبت به بهترین نمونه مشابه گزارش‌شده در سال‌های اخیر، تراوایی آن به ترتیب ۱۰، ۱۵ و ٪۲۲ بیشتر شده است.

مراجع

1. Mahvi A., Javid A., and Mesdaghiniya A., Qualitative and Quantitative Study of Textile Waste, Wood and Paper in Tehran, *Environ. Sci. Technol*., **20**, 47-55, 2004.
2. Bagheri Marandi G. and Baharloui M., Synthesis of Hydrogel Nanocomposites of Acrylamide-Itaconic Acid Using Laponite and Study of Crystal Violet Dye Adsorption, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **24**, 505-514, 2013.
3. Seyrani R. and Bagheri Marandi G., Carrageenan-Based Hydrogel Nanocomposites Prepared in Presence of Carbon Nanotubes and Their Adsorption of Brilliant Green, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **28**, 517-528, 2016.
4. Taebi A., Esmaeilian M., and Amirshahi S.H., Application of Chitosan as an Adsorbent for Colour Removal of Textile Industrial Wastewaters, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **12**, 237-245, 1999.
5. Davari N., Farhadian M., Solaimany Nazar A.R., and Homayoonfal M., Degradation of Diphenhydramine by the Photocatalysts of ZnO/Fe_2O_3 and TiO_2/Fe_2O_3 Based on Clinoptilolite: Structural and Operational Comparison, *J. Environ. Chem. Eng*., **5**, 5707-5720, 2017.
6. Soares P.A., Souza R., Soler J., Silva T.F., Souza S. M.G.U., Boaventura R. A., and Vilar V.J., Remediation of a Synthetic Textile Wastewater from Polyester-Cotton Dyeing Combining Biological and Photochemical Oxidation Processes, *Sep. Purif. Technol*., **172**, 450-462, 2017.
7. Malik S.N., Ghosh P.C., Vaidya A.N., Waindeskar V., Das S., and

Mudliar S.N., Comparison of Coagulation, Ozone and Ferrate Treatment Processes for Color, Cod and Toxicity Removal from Complex Textile Wastewater, *Water Sci. Technol*., **76**, 1001-1010, 2017.

8. Semnani Rahbar M., Alipoor E., and Eskandari Sedighi R., Effect of Polyaluminium Chloride and Polyacrylamide on Separation of Solid Contents from Paint Contained Waste Water by a Novel Coagulant-Flocculator Composition, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **19**, 111-119, 2006.
9. Chen L., Li Y., Chen L., Li N., Dong C., Chen Q., Liu B., Ai Q., Si P., and Feng J., A Large-Area Free-Standing Graphene Oxide Multilayer Membrane with High Stability for Nanofiltration Applications, *Chem. Eng. J*., **345**, 536-544, 2018.
10. Galiano F., Friha I., Deowan S.A., Hoinki J., Xiaoyun Y., Johnson D., Mancuso R., Hilal N., Gabriele B., and Sayadi S., Novel Low-Fouling Membranes from Lab to Pilot Application in Textile Wastewater Treatment, *J. Colloid Interface Sci.*, **515**, 208-220, 2018.
11. Homayoonfal M., Mehrnia M. R., Shariaty-Niassar M., Akbari A., Ismail A.F., and Matsuura T., A Comparison between Blending and Surface Deposition Methods for the Preparation of Iron Oxide/Polysulfone Nanocomposite Membranes, *Desalination*, **354**, 125-142, 2014.
12. Akbari A., Homayoonfal M., and Jabbari V., Effect of Solution Chemistry and Operating Conditions on the Nanofiltration of Acid Dyes by a Nanocomposite Membrane, *Water Sci. Technol.*, **64**, 2404-2409, 2011.
13. Jafarzadeh Y., Mirzababaei M., Shahbazi M.J., Ghofrani B., Esmaeili E., Rezaei N., and Moradi M., Preparation, Characterization and Analysis of Fouling Mechanisms of TiO_2 Nanoparticles-Embedded PVDF Membranes, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **27**, 359-371, 2014.
14. Akbari A., Yegani R., Pourabbas B., and Hamedi Sangari H., Study on the Fouling Behavior of Polyethylene and Silica Nanoparticles Mixed Matrix Membranes in Filtration of Humic Acid Solution, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **29**, 347-363, 2016.
15. Jafarzadeh Y., Yegani R., and Sedaghat M., Effects of TiO_2 and ZnO Nanoparticles on the Structure and Fouling Behavior of Polyethylene Membranes, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **28**, 493-477, 2016.
16. Monsef K., Homayoonfal M., and Davar F., Coating Carboxylic and Sulfate Functional Groups on ZrO_2 Nanoparticles: Antifouling Enhancement of Nanocomposite Membranes During Water Treatment, *React. Funct. Polym*., **131**, 299-314, 2018.
17. Akbari A. and Homayoonfal M., Sulfonation and Mixing with TiO_2 Nanoparticles as Two Simultaneous Solutions for Reducing Fouling of Polysulfone Loose Nanofiltration Membrane, *Korean J. Chem. Eng.*, **33**, 2439-2452, 2016.
18. Zinadini S., Rostami S., Vatanpour V., and Jalilian E., Preparation of Antibiofouling Polyethersulfone Mixed Matrix NF Membrane Using Photocatalytic Activity of ZnO/MWCNTs Nanocomposite, *J. Membr. Sci*., **529**, 133-141, 2017.
19. Noormohamadi A., Homayoonfal M., Mehrnia M.R., and Davar F., Synergistic Effect of Concurrent Presence of Zirconium Oxide and Iron Oxide in the Form of Core-Shell Nanoparticles on the Performance of $Fe_3O_4@ZrO_2$/Pan Nanocomposite Membrane, *Ceram. Int*., **43**, 17174-17185, 2017.
20. Mojtahedi Y.M., Mehrnia M.R., and Homayoonfal M., Fabrication of Al_2O_3/PSf Nanocomposite Membranes: Efficiency Comparison of Coating and Blending Methods in Modification of Filtration Performance, *Desalin. Water Treat.*, **51**, 6736-6742, 2013.
21. Zinadini S., Zinatizadeh A.A., Rahimi M., Vatanpour V., and Zangeneh H., Preparation of a Novel Antifouling Mixed Matrix PES Membrane by Embedding Graphene Oxide Nanoplates, *J. Membr. Sci*., **453**, 292-301, 2014.
22. Yang M., Zhao C., Zhang S., Li P., and Hou D., Preparation of Graphene Oxide Modified Poly(m-phenylene isophthalamide) Nanofiltration Membrane with Improved Water Flux and Antifouling Property, *Appl. Surf. Sci*., **394**, 149-159, 2017.
23. Homayoonfal M., Mehrnia M.R., Mojtahedi Y.M., and Ismail A.F., Effect of Metal and Metal Oxide Nanoparticle Impregnation Route on Structure and Liquid Filtration Performance of Polymeric Nanocomposite Membranes: A Comprehensive Review, *Desalin. Water Treat*., **51**, 3295-3316, 2013.
24. Saleh T.A. and Gupta V.K., Synthesis of Nanomaterial–Incorporated Membranes by Physical Methods, *Nanomateeral and Polymer Memberanes, Synthesis, Characterization and Applications,* 1 st ed., Elsevier, Amsterdam, 161-186, 2016.
25. Rahimpour A., Madaeni S., Taheri A., and Mansourpanah Y., Coupling TiO_2 Nanoparticles with UV Irradiation for Modification of Polyethersulfone Ultrafiltration Membranes, *J. Membr. Sci*, **313**, 158-169, 2008.
26. Bae T.H. and Tak T.M., Effect of TiO_2 Nanoparticles on Fouling

Mitigation of Ultrafiltration Membranes for Activated Sludge Filtration, *J. Membr. Sci*., **249**, 1-8, 2005.

27. Jhaveri J.H. and Murthy Z., A Comprehensive Review on Anti-Fouling Nanocomposite Membranes for Pressure Driven Membrane Separation Processes, *Desalination*, **379**, 137-154, 2016.
28. Gohari R.J., Halakoo E., Nazri N., Lau W., Matsuura T., and Ismail A., Improving Performance and Antifouling Capability of PES UF Membranes Via Blending with Highly Hydrophilic Hydrous Manganese Dioxide Nanoparticles, *Desalination*, **335**, 87-95, 2014.
29. Aflaki M. and Davar F., Synthesis, Luminescence and Photocatalyst Properties of Zirconia Nanosheets by Modified Pechini Method, *J. Mol. Liq*., **221**, 1071-1079, 2016.
30. Majedi A., Davar F., and Abbasi A., Sucrose-Mediated Sol–Gel Synthesis of Nanosized Pure and S-Doped Zirconia and Its Catalytic Activity for the Synthesis of Acetyl Salicylic Acid, *J. Ind. Eng. Chem*., **20**, 4215-4223, 2014.
31. Davar F., Hassankhani A., and Loghman-Estarki M.R., Controllable Synthesis of Metastable Tetragonal Zirconia Nanocrystals Using Citric Acid Assisted Sol–Gel Method, *Ceram. Int*., **39**, 2933-2941, 2013.
32. Gatabi M.P., Moghaddam H.M., and Ghorbani M., Point of Zero Charge of Maghemite Decorated Multiwalled Carbon Nanotubes Fabricated by Chemical Precipitation Method, *J. Mol. Liq*., **216**, 117-125, 2016.
33. Hebbar R., Isloor A., and Ismail A., *Contact Angle Measurements, in Membrane Characterization*, 1 st ed, Elsevier, Amsterdam, 219-255, 2017.
34. Yuliwati E., Ismail A., Matsuura T., Kassim M., and Abdullah M., Characterization of Surface-Modified Porous PVDF Hollow Fibers for Refinery Wastewater Treatment Using Microscopic Observation, *Desalination*, **283**, 206-213, 2011.
35. Tan L., Pan D., and Pan N., Thermodynamic Study of a Water–Dimethylformamide–Polyacrylonitrile Ternary System, *J. Appl. Polym. Sci*., **110**, 3439-3447, 2008.
36. Vatanpour V., Madaeni S.S., Moradian R., Zinadini S., and Astinchap B., Fabrication and Characterization of Novel Antifouling Nanofiltration Membrane Prepared from Oxidized Multiwalled Carbon Nanotube/Polyethersulfone Nanocomposite, *J. Membr. Sci*, **375**, 284-294, 2011.
37. Mallakpour S., Dinari M., and Neamani S., Surface Treatment of ZrO_2 Nanoparticles with Biosafe Citric Acid and Its Utilization for the Synthesis of L-Leucine Based Poly(amide-imide) Nanocomposites, *Polym. Plast. Technol. Eng*., **54**, 1634-1643, 2015.
38. Greenlee L.F. and Rentz N.S., Influence of Nanoparticle Processing and Additives on PES Casting Solution Viscosity and Cast Membrane Characteristics, *Polymer*, **103**, 498-508, 2016.
39. Mollahosseini A., Rahimpour A., Jahamshahi M., Peyravi M., and Khavarpour M., The Effect of Silver Nanoparticle Size on Performance and Antibacteriality of Polysulfone Ultrafiltration Membrane, *Desalination*, **306**, 41-50, 2012.
40. Safarpour M., Vatanpour V., Khataee A., and Esmaeili M., Development of a Novel High Flux and Fouling-Resistant Thin Film Composite Nanofiltration Membrane by Embedding Reduced Graphene Oxide/TiO_2, *Sep. Purif. Technol*., **154**, 96-107, 2015.
41. Kajekar A.J., Dodamani B.M., Isloor A.M., Karim Z.A., Cheer N.B., Ismail A.F., and Shilton S.J., Preparation and Characterization of Novel PSF/PVP/PANI-Nanofiber Nanocomposite Hollow Fiber Ultrafiltration Membranes and Their Possible Applications for Hazardous Dye Rejection, *Desalination*, **365**, 117-125, 2015.